501.43299X00



Applicant(s): M. TANIGUCHI, et al.

Serial No.: 10/721,427

Filed: November 26, 2003

Title: DISPLAY DEVICE

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450 February 6, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on:

Japanese Patent Application No. 2002-342437 Filed: November 26, 2002

A certified copy of said Japanese Patent Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

Melvin Kraus

Registration No.: 22,466

MK/rr Attachment

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年11月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-342437

[ST. 10/C]:

[JP2002-342437]

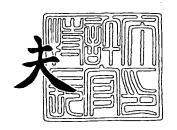
出 願 人
Applicant(s):

株式会社 日立ディスプレイズ



2004年 1月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 330200239

【提出日】 平成14年11月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立ディスプ

レイズ内

【氏名】 谷口 真紀

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製

作所 日立研究所内

【氏名】 大石 知司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立ディスプ

レイズ内

【氏名】 西澤 昌紘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立ディスプ

レイズ内

【氏名】 加藤 真一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立ディスプ

レイズ内

【氏名】 内山 則和

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【特許出願人】

【識別番号】 502356528

【氏名又は名称】 株式会社日立ディスプレイズ

【代理人】

【識別番号】 100093506

【弁理士】

【氏名又は名称】 小野寺 洋二

【電話番号】 03-5541-8100

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014889

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エネルギー付与により溶媒不溶性となる粒径が70 nm以下の溶媒可溶性の顔料を含む有機顔料または有機無機複合顔料の薄膜または微粒子からなる機能膜を有することを特徴とする表示装置。

【請求項2】

前記溶媒可溶性の顔料を溶媒不溶性とする前記エネルギーが、熱、光、電磁波 、化学的活性化プラズマ、イオンインプランテーションの何れか、またはこれら の2以上の組合せであることを特徴とする請求項1に記載の表示装置。

【請求項3】

前記薄膜または微粒子からなる機能膜が、2種類以上の顔料を含むことを特徴とする請求項1に記載の表示装置。

【請求項4】

前記薄膜または微粒子に窒素原子を含まない溶媒不溶性の顔料を1種類以上含むことを特徴とする請求項1に記載の表示装置。

【請求項5】

前記薄膜は、前記エネルギーの付与量と置換基の吸収特性を考慮したエネルギーの波長を制御することにより平坦性、または凹凸、もしくはパターンを持つことを特徴とする請求項2に記載の表示装置。

【請求項6】

前記薄膜は、同一面内で溶媒不溶性の顔料の濃度、粒径またはその両方が連続 的もしくは段階的に変化していることを特徴とする請求項3に記載の表示装置。

【請求項7】

前記顔料が、無機粒子または有機粒子の表面、または前記無機粒子または有機 粒子の内部に存在していることを特徴とする請求項1に記載の表示装置。

【請求項8】

内面に蛍光体層を形成したガラス部材を有し、電子線の励起で前記蛍光体層を

発光させる表示装置であって、

前記ガラス部材の表面にエネルギー付与により溶媒不溶性となる粒径が70 nm以下の溶媒可溶性の顔料を含む有機顔料または有機無機複合顔料の薄膜または微粒子からなる機能膜を有することを特徴とする表示装置。

【請求項9】

偏光板を積層した液晶表示パネルと、前記液晶表示パネルの背面に拡散板、導 光板を介して照明光源を備えた表示装置であって、

前記偏光板、拡散板、導光板の何れかまたは2以上の表面に、エネルギー付与により溶媒不溶性となる粒径が70 nm以下の溶媒可溶性の顔料を含む有機顔料または有機無機複合顔料の薄膜または微粒子からなる機能膜を有することを特徴とする表示装置。

【請求項10】

一方の基板内面に発光層、電子輸送層、ホール注入層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備え、前記一方の基板に貼り合わせて前記有機エレクトロルミネッセンス素子を封止する他方の基板を有し、前記他方の基板を出光面にマイクロレンズを備えた表示装置であって、

前記マイクロレンズ、前記発光層と電子輸送層およびホール注入層の1または 2以上に、エネルギー付与により溶媒不溶性となる粒径が70 nm以下の溶媒可 溶性の顔料を含む有機顔料または有機無機複合顔料の薄膜または微粒子からなる 機能膜を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、表示装置に係り、特に表面処理膜、着色膜、色調制御膜等の各種の 光学素子に設ける機能膜の特性を向上させた表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

各種表示装置においては様々な機能膜を備えた光学部材が使用される。例えば、直視型陰極線管(CRT)や投写型陰極線管(PRT)または電界放出型陰極

線管(FED)あるいはプラズマディスプレイ装置(PDP)等の表面コーティング薄膜、あるいは表面フィルムの粘着材、液晶表示装置(LCD)の照明光源を構成する各種の光学部材や有機エレクトロルミネッセンス(有機ELディスプレイ:OLED)の発光層、これらの色純度向上フィルタ等々、を挙げることができる。これらの光学部材を構成する機能膜には様々な染料や顔料が使用される

[0003]

染料や顔料のそれぞれは特長を有すると共に、欠点も有している。すなわち、 染料は溶媒に溶け易く、取扱い易いため機能膜材料としての添加、加工が容易で ある。しかし、外因に対して溶解・染み出しが起き易く耐光性も悪い。一方、顔 料は溶媒に溶け難いため、上記のような溶解・染み出しがなく耐光性も良好であ るが、特性の良い光学的機能膜(光学薄膜)を得るには、超微粒子化と高分散化 、粒度分布の均一化およびその安定性保持が難しい。

[0004]

耐光性が要求される表示装置には有機顔料を用いた薄膜が用いられているが、このような問題を持つためにある程度の散乱を伴うことや、薄膜とした場合に強度低下などの問題を抱えている。また、液晶表示装置などにおける拡散板や導光板、あるいはマイクロレンズ(プリズムシート)などの高度な設計精度が要求される分野では、粒径の精密なコントロールが難しい有機顔料を用いることは困難であった。

[0005]

顔料の分散性に起因する問題を解決するために、染料のような溶媒溶解性を有し、顔料の耐光性を兼ね備えた材料として、「特許文献 1」に提案された構造化色素が知られている。この構造化色素は、可溶性顔料前駆物質を形成後、この物質が化学的、熱的、光分解的手段によってナノメータ寸法(nanometricsize)の不溶性顔料粒子を生成するような作用を受けることを利用し、液晶表示装置用のカラーフィルタやインクジェット用トナーに利用するというものである。しかし、この従来技術は、顔料と組み合わせる材料が有機物、ポリマーに偏っており、限られた範囲でしか実用化の検討がなされていないことや、色

素複合物の選択的な不溶化手段が無かったことなどの理由で、未だ実用化の段階 に至っていない。これが解決すべき課題の一つとなっていた。

[0006]

【特許文献1】

特開平8-6242号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

可溶性顔料を不溶化顔料に変換する上記特許文献1が公知となって以来、その有用性の認識にもかかわらず、未だ実用化に至っていない理由の背景には、広い応用分野での研究がなされていなかったことに加えて、①色素の可溶ー不溶変換量とエネルギーの関係が不明確であったこと、②無機または有機複合基材中への溶解方法、添加方法が見出せていなかったこと、③溶媒が限られていたため薄膜またはパターンを持つ薄膜しか形成することができなかったことによる。本発明の目的は、上記従来技術の課題を解決するための新規現象を見出し、この新規現象に基づいて上記の顔料を用いた各種の機能膜を創成し、この機能膜を適用した表示装置を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明の技術思想は以下の知見に基づくものである。 。すなわち、

- (1) エネルギー付与により可溶性顔料から不溶性顔料へと変化させる過程で環境温度を制御し、不溶性顔料に変換する放射線の波長とエネルギーの最適化を行い、不溶性顔料の粒径を広い範囲で制御可能としたこと。さらに、この放射線の照射レベルの制御において、不溶性顔料に変換する割合をも自由に制御できることを見出したこと。また、
- (2) 画像などの表示装置との関連が最も深い材料である金属アルコキシド(Metal Alkoxide)およびアクリル樹脂と、可溶性・不溶性顔料変換可能色素(Dye alterable in soluble/insoluble pigment thereof)の基材となる受容体ベースとの親和

性を向上させ、受容体ベース(例えば、マイクロ粒子など)の表面に顔料を均一にコートするか、またはマイクロカプセル化(Microencapsulation)して取り込めることを見出したこと。さらに、

(3)複数の色素を不溶性顔料とする適切なエネルギー付与方法(加熱、紫外線・可視光線・赤外線、イオンインプランテーション(Ion Implantation)、化学種活性化プラズマ(Chemical Species Activating Plasma)など)の選択により、単独または複数の材料を不溶化し、残りを溶剤で洗い流すことにより多色を1回の塗布でパターン化する技術を見い出したこと。

[0009]

上記知見に基づく本発明の内容は、具体的には次の事項を含む。すなわち、

- (a) エネルギー付与により溶媒に可溶な顔料から不溶性顔料となる粒径70 nm以下の有機顔料または有機無機複合顔料を含む薄膜または超微粒子を使用して各種の機能膜を持つ表示装置。
- (b) 熱、光、電磁波、化学的活性化プラズマ(Chemically Activated Plasma)、イオンインプランテーション、またはこれらの 2 以上のエネルギーが付与された(a)に記載の有機顔料または有機無機複合顔料を含む薄膜または超微粒子を使用して各種の機能膜を持つ表示装置。
- (c) エネルギー付与量の制御でコントロールされた平坦または凹凸、もしくはパターンを有する(a) に記載の顔料を含む薄膜または超微粒子からなる機能膜を持つ表示装置。
- (d) 2種類以上の顔料を含む(a) に記載の薄膜または超微粒子からなる機能膜を持つ表示装置。
- (e) 窒素原子を含まない可溶性されない顔料を1種類以上含む(a) に記載の薄膜または超微粒子からなる機能膜を持つ表示装置。
- (f) 同一面内で粒径または色調もしくはその両方が連続的または段階的に変化している(c) に記載の薄膜からなる機能膜を持つ表示装置。
- (g) (a) に記載の顔料が無機または有機系(樹脂系)超微粒子の表面を覆っているか、もしくはその内部に存在する機能膜を持つ表示装置。

6/

$[0\ 0\ 1\ 0]$

なお、本発明は、内面に蛍光体層を形成したガラス部材を有し、電子線の励起で前記蛍光体層を発光させる陰極線管あるいはFEDの上記ガラス部材(パネルガラス、表示面ガラス)の表面にコーティングされる光反射防止膜等の機能膜、液晶表示装置を構成する偏光板、拡散板、導光板に備える機能膜として実現できる。また、本発明は、従来技術では不可能であったOLEDの発光素子を構成する発光層、電子輸送層、ホール注入層(Hole Injection Layer)、あるいは出光面に形成する波長選択吸収性のマイクロレンズにも適用できる。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

なお、本発明は上記した表示装置の機能膜に限定されるものではなく、本発明 の技術思想を逸脱することなく、種々の分野への応用が可能であることは言うま でもない。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

【発明の実施の形態】

以下、本発明の発明の実施の形態につき、有機顔料の可溶性顔料から不溶性顔料への変換方法、色素の受容体となるベースの表面に顔料を塗布する方法およびマイクロカプセルとして取り込む方法、複数の色素を含む薄膜からそれぞれの色素を不溶性顔料に変換しパターニングする方法、および実施例の順で詳細に説明する。

[0013]

「有機顔料の可溶性顔料から不溶性顔料への変換方法]

キナクリドン(Quinacridon)、アントラキノン(Anthraquinone)、ペリレン(Perylene)、ペリノン(Perynone)、スレン(Threne)、インジゴ(Indigo)、キノフタロン(Quinophtharone)、イソインドリノン(Isoindolinone)、イソインドリン(Isoindolinone)、インインドリン(Isoindoline)、ジオキサン(Dioxane)、ジケトピロロピロール(Diketopyrrolopyrrole(Pyrrolizine))、シアニン系(Cyanine-series)または

アゾ系(Azo-series)の顔料を用いる。これらの顔料は、顔料中の窒素原子を介してtertーブチルカーボネート基(tert-Butylcar bonate base)などの有機溶媒に可溶な置換基が連結している。この置換基は「特許文献1」に記載の「式1」のものであればよい。これらの顔料は溶媒に可溶であり、溶解させる適当な溶媒としてはクロロホルム、トルエン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、Nーメチルーピロジニノンなどのケトン類を挙げることができる。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

上記顔料のうち、実際に合成して置換基を導入し、可溶化した後にエネルギー を付与して元の顔料に戻したものの具体例を表1に示す。

【表1】

有機頗料		置換基	溶媒	付与エネルギー
キナクリドンレッド 	1	tert-ブトキシカル ポニル基	クロロホルム (特開平8-6242)	150℃ 30分など
アセト酢酸アニリド系 ビスアゾ		tert-ブトキシカル ポニル基	(特開平8-6242)	1064nm YAG \(\nu-\f\)' (160W)
ジケトピロロピロール	赤	tert-プトキシカル ポニル基	シクロペンタノン, ボリーとト ローシスチレン (特開平8-6242)	120℃ 60秒
フタロシアニンブルー		シクロヘキシル基 C ₈ H ₁₀	シクロペ ンタノン ボ リーとト ロキシスチレン	Arイオンレ-ザ (1W・60 秒)
インジゴブルー	育	tert-プトキシカル ポニル基	ポリスチレン,シクロペン (特開平8-6242)	10μm 炭酸ガスレーザ (10kW)

表 1. 顔料の種類と溶媒

[0015]

ここで、有機顔料への置換基の導入方法を、キナクリドン顔料を例にとって説明する。キナクリドン0.31gをジメチルフォルムアミド (DMF)30ml (ミリリットル、以下同じ)中に混合し攪拌した。この溶液中に4ージメチルアミノピリジン0.05gを加え、さらに攪拌した。さらに、この溶液にジーtーブチルジカーボネート0.83gを加え、一晩攪拌した。溶液は黄橙色に変化した。この溶液を純水200ml中に投入するとき橙色の沈澱が生じた。この沈澱物を濾過し、水:アルコール=1:1の溶液で洗浄し、乾燥した。乾燥した粉末をクロロホルムに溶解し、次いで再結晶化し、精製した。

[0016]

このようにして合成したキナクリドン顔料は溶解性を持つため、これをクロロ

ホルム溶液に溶かし、ガラス基板上にスピン塗布で成膜した。これを150°C、30分熱処理すると、膜の色は黄橙色に変化した。図1に可溶性キナクリドン顔料と不溶性キナクロドン顔料の吸収スペクトルを示す。図中、太実線は不溶性キナクリドン顔料の吸収スペクトル、細実線は可溶性キナクリドン顔料の吸収スペクトル、細実線は可溶性キナクリドン顔料の吸収スペクトル特性である。なお、キナクロドン顔料(Quinacrodon)をQNで略示した。

[0017]

図1に示されたように、不溶性キナクリドン顔料の吸収ピーク位置は可溶性キナクリドン顔料の吸収ピーク位置はの30nmから578nmへと変化した。変化した後は溶解性を示さなかった。変化後の吸収ピーク位置や性質は出発原料のキナクリドン顔料と同じであり、熱処理により最初の状態の物質に変化したことを示唆している。赤外スペクトルを測定すると、熱処理した赤紫色の生成物と出発原料のキナクリドンのスペクトルは一致し、同一物質であることが分かった。また、耐熱性など、その他の性質も出発原料と同じであった。すなわち、溶媒に溶ける物質を合成し、それを熱エネルギーの付与により不溶な出発顔料に戻すことができる。

[0018]

さらに、付与するエネルギーの種類と量を変化させることにより、不溶性顔料への変換量を制御できることを見い出した。図2にキナクリドン顔料の薄膜への付与エネルギーの種類と量および顔料化率の関係を示す。ここでは、顔料化率はキナクリドン顔料の吸収ピークから相対的に算出し、付与エネルギー量も顔料化率100%になるときを5として相対的に5段階に変化させた。この実験結果により、顔料の構造を破壊しない範囲で溶解時の吸収特性の波長に相当するエネルギーのイオン打ち込み、O2プラズマ照射が高い変異効率を示すことが分かった。また、変異の割合は照射エネルギーの蓄積量に比例することが分かった。

[0019]

また、完全に不溶化させると、顔料の薄膜の屈折率が変化することに着目し、 O2 プラズマ照射に対する顔料化率と薄膜の屈折率の関係を調査した結果、図3 に示したように顔料化率に比例して屈折率も変化していくことを見い出した。こ の結果を利用すれば、屈折率の設計が自由になり、無反射の波長選択吸収膜の作成などが可能とある。

[0020]

[エネルギー最適化で不溶性顔料の粒径および屈折率をコントロールする方法] 本発明では、可溶性色素から置換基を除去し、顔料化する過程の精密な検証を行い、顔料分子の凝集レベルを制御すれば、粒径をコントロールできることを見い出した。すなわち、(A)色素含有液を基材上に成形後、ブラウン運動の活発化による衝突確率を増大させると同時に、(B)粒子表面を活性化させることにより、衝突時の結合エネルギーを小さくして粒径を大きく成長させることが可能であることが分かった。そこで、吸収ピークよりも短い波長の高エネルギー電磁波の照射、またはプラズマ処理、イオン打ち込みなどにより、表面を活性化させると同時に、溶媒の凝固点、沸点を考慮して基材温度を精密に制御することにより、粒径をコントロールする方法を見い出した。下記にその一例を説明する。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

可溶性基をもつキナクリドン分子を溶解させたクロロホルム溶液をガラス基板上にスピン塗布して薄膜を作製した。この基板の温度を 20° C \sim 40 $^{\circ}$ Cに変換させると同時にキセノン(Xe)ランプによる光照射を $1\sim$ 50 mW/c m² の間で出力を変化させて各60秒間行った。これで得られた粒径(最大粒径)をアルゴン(Ar)イオン打ち込みによる結果と共に図4に示した。図4中、最大粒径(nm)は、高倍率走査型電子顕微鏡(SEM)写真で観察した一視野内で最も大きな粒子の粒径を意味する。図4には、光照射を5 mW/c m²、10 mW/c m²、5 0 mW/c m² について最大粒子径を示した。

[0022]

[色素の受容体となるもの表面に顔料を均一にコート、またはマイクロカプセルとして取り込む方法]

本発明では、従来の顔料では粒径が大きいため不可能であったナノ微粒子領域の有機顔料のマイクロカプセル化の方法を新たに見い出した。以下に説明する方法を用いることにより、任意の顔料を無機酸化物で覆ったマイクロカプセルを作製することができる。

[0023]

クロロホルムに溶解したキナクリドン 0.2%液を表 2 に示す組成物 100 m 1 中に 20 m 1 添加し、0°C~10°Cに保持しながら 800 r p m~1000 r p mで 1分間攪拌する。これに出力 1 k W、周波数 28 k H z の超音波を照射後、攪拌しながらアンモニアを添加して p H = 9 ± 0.5 となるように調整する。純水と親和性が無いクロロホルムは微細なマイクロエマルジョン(Microemulsion)となり、それを核としてシリコンアルコキシドのモノマーが重合を開始する。すると、内部にクロロホルム液を含んだシリコンアルコキシドの粒径 30 n m~40 n mのナノ微粒子が形成される。

[0024]

これに水を加えて未反応のクロロホルムとナノ微粒子を含む水分散液が2層に分かれた後、これを分離し、水分散液のpHが10.5になるまでアンモニアを添加し、ナノ微粒子の表面のシリコンアルコキシドの重合を促進させる。その結果、安定なシリカ粒子の中に顔料成分を含むナノ領域のシリカー有機顔料マイクロカプセルが形成される。このようなマイクロカプセルを種々の用途に応用することで、各種の表示装置の性能を向上することができる。その応用例を以下に説明する。なお、このようなマイクロカプセル化については、化学工学論文集 VOL.27, No.6,11,2001,p749-752を参照されたい。

[0025]

【表2】

組成物濃度(wt%)シリコンアルコキシドモノマー1ポリエチレングリコール2エタノール20純水残部

表2. マイクロカプセル作製のための組成物

[0026]

(i) 波長選択吸収マイクロレンズへの応用

上記の方法で作製した着色CS(コロイダルシリカ/Colloidal Silica)液に、エトキシシラン加水分解物(Hydrolyzed Eth

oxysilane)0.5%、エタノール40%、エチレングリコール(Ethylene Glycol)1%、及び水を添加し、この着色CSの30%溶液を調整する。この溶液を有機ELD素子(OLED素子)の光取り出し側ガラスの外側に均一に塗布する。塗布した後、 160° Cで30分間加熱することで、波長選択吸収性を持つ微小マイクロレンズが形成される。

[0027]

従来のOLED素子における出光面での光取り出し効率は、その発光領域から出光面に至る光路に屈折率が変化する界面が存在すること(言わば、当該光路沿いの屈折率プロファイル(Refractive Index Profile))により、20%程度に留まる。しかし、このマイクロレンズにより、上記界面における多重反射を抑止できるため、OLED素子の出光面への光取り出し効率が80%前後まで上がる。この実施例のOLEDにおいて、上記発光領域から発せられる光の約20%は上述の多重反射で損失されるが、その表示輝度は少なくとも従来のそれの約4倍まで向上する。上述した波長選択吸収性を有するマイクロレンズを備えたOLED素子と、同様な形状の無色のマイクロレンズを備えたOLED素子と、同様な形状の無色のマイクロレンズを備えたOLED素子とも比較したとき、例えば色度座標上での赤の色度値が(0.60,0.40)から(0.63,0.35)になり、これに応じた色純度の向上が確認された。

[0028]

(ii) CRT、PRT、PDP、FEDの蛍光体スラリー中への添加

上記の方法で作製した着色CSをCRT、PRT、PDP、FEDの蛍光体スラリー中に混合することにより、波長選択効果が強調され、コントラストが向上した。

[0029]

上記した方法以外のマクロカプセル形成方法について説明する。 t-BOC基(tert-ブトキシカルボニル基)を持つキナクリドンレッド顔料を含むクロロホルム液をメルカプト系シランカップリング剤(Mercapt-/Mercapto-series Silane Coupling Agent,例えば、信越シリコーン社製の商品名「X-12-414) 0. 1%を含むメチルエ

チルケトン液に添加し、クロロホルム:メチルエチルケトン=20:80の溶液にキナクリドンレッド顔料0.2%となるように混合し、攪拌する。このとき、キナクリドン分子とシランカップリング剤の複合物が液中に発生するが、これにtertーブチルリン酸を反応させ、シランカップリング剤によるキナクリドン分子の表面被覆を終了させる。なお、この方法については、日本化学会第78春季大会、神戸、3月(2001)を参照されたい。この方法により、数~数10nmオーダーの顔料分子集合体の周囲をごく薄いシリカ層で覆ったシリカー有機顔料マイクロカプセルが得られる。

[0030]

[複数の色素を含む薄膜から、それぞれの色素を不溶性顔料に変換しパターニングする方法]

本発明にかかる一連の研究において、複数の色素を含む薄膜に、その色素に固有のエネルギーを与えることにより単色のみを不溶性顔料に変換できることが見い出された。ここで、赤と青の2色のドットパターン作製を例として説明する。

[0031]

表1に記載のt-BOC基を持つジケトピロロピロール、シクロヘキシル基を持つフタロシアニンブルーの溶解したテトラヒドロフラン液をアクリル樹脂中に添加し、ガラス基板上にスピン塗布して薄膜を形成した。ジケトピロロピロール溶解液の吸収ピークは450nm、フタロシアニンブルー溶解液の吸収ピークは600nmであった。ジケトピロロピロール溶解液は600nmに吸収を持たず、フタロシアニンブルー溶解液は450nmに吸収を持たない。

[0032]

そこで、赤ドット位置に450nm、青ドット位置に600nmの光を5分間 照射し、その後THF溶液(テトラヒドロフラン:Tetrahydrofuran)に10秒間浸漬して未変換色素を洗い流したところ、赤青2色のドットパターンが作製できた。照射時間と各ドットにおける吸収ピークの関係を図5に示す。図5には、赤ドット位置450nmピーク位置、赤ドット位置570nmピーク位置、青ドット位置630nmピーク位置の変化を示した。

[0033]

図5には示されていないが、溶解液の特性吸収波長(青:450nm、緑:570nm、赤:600nm,630nm)以外の光では顔料の不溶化は起こらなかった。図5からも分かるように、特性吸収波長の光を照射することによって、その照射時間と共に色素変異体の吸収が消え、顔料の吸収が強くなる。これは、特定の吸収波長と照射時間によって混合した色素変異体を個別に顔料化して不溶性になることを示している。したがって、この原理を利用すれば、3色(赤、緑、青)の色素変異体を混合して塗布し、個別の光を照射することにより色の異なるパターンが形成可能である。

[0034]

以上、本発明による有機顔料の可溶性顔料から不溶性顔料への変換方法、色素の受容体となるベースの表面に顔料を塗布する方法およびマイクロカプセルとして取り込む方法、複数の色素を含む薄膜からそれぞれの色素を不溶性顔料に変換しパターニングする方法を説明した。以下、これを用いた本発明の実施例について説明する。

[0035]

「第1実施例」:通常の陰極線管の表示面への適用例

表1に示した t - B O C 基を持つキナクリドン顔料 0.3 g と、置換していないジスアゾエロー黄色顔料をクロロホルムに溶かし、次いでシロキサン変成したアクリル樹脂のクロロホルム:n - ブタノール 5 0 %溶液に加えた。比較として、置換していないキナクリドン顔料とジスアゾエロー黄色顔料を同量だけクロロホルム:n - ブタノール 5 0 %溶液に添加したところ、共沈を生じた。これは、ゼータ電位が反対の電荷を持つため顔料間に親和力が働いて凝集したためである

[0036]

上記本発明の溶液をガラス板上に成膜し、次いで100°Cで5分、170°Cで1分処理した。これにより形成された膜は585nmに吸収ピークを持ち、40nm以下にもブロードな吸収を持つ。これは、受像管やディスプレイ管用のCRT、PDPの蛍光面に映り込む余分な外光を吸収する効果があり、色純度向

上と高コントラスト化を同時に実現できる外光反射防止膜である。

[0037]

同様の手法により、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に同様な膜を形成することができた。また、PDPの表示画面に上述の所謂外光反射防止膜を設けることにより、外光のみならず画素セルに封入されたネオン(Ne)ガスの580nm付近の発光も吸収される。この波長の光は、表示画面から黄色く放射されるため、赤、緑、青の光の三原色(RGB)で画像を表示するPDPの動作においては画質をぼやけさせるノイズとなる。このため、上記外光反射防止膜のような膜をフィルム粘着層として表示画面上に設けることにより、RGBの各画素セルから放射される所望の波長帯域以外の光を遮断でき、PDPのユーザに視認される表示画像のコントラストも向上する。このような効果は、CRTやFEDにおいても、これに設けられた蛍光体が電子線照射により所望の波長帯域の光とともに言わば黄色い光も発する問題の対策にも利用できる。

[0038]

[第2実施例]:平面パネル型陰極線管の表示面への適用例

図6は本発明の第2実施例における透過率制御膜を形成する方法の説明図である。図6 (a) において、第1実施例で説明したt-BOC基を持つキナクリドン顔料とジスアゾエロー顔料液のクロロホルム:n-ブタノール溶液を陰極線管の平面パネルPNLの表面に塗布し、乾燥して塗布膜PGSとする。この陰極線管のパネル透過率は中央部で85%、周辺部で77%であり、溶液の塗布はスピン塗布とした。この塗布膜PGSにクロム膜蒸着石英マスクMSKを通してアルゴン (Ar) レーザを照射する。すなわち、パネルPNLの中央部の光強度が10mJ、周辺部の光強度が3mJになるように連続的にクロム膜の濃度を変化ささえたクロム膜蒸着石英マスクMSKを通して60秒間の露光を行う。クロム膜蒸着石英マスクMSKを通ったレーザの強度を矢印の大きさで示す。

[0039]

可溶性顔料はレーザの強度に応じて不溶化顔料Pとなる。図6 (b) にパネル 半分を拡大して示す。その後、テトラヒドロフランを用いて塗布膜PGSに残存 する可溶性顔料を洗い流し、100° Cで20秒間乾燥した。これにより、図6 (c) に示したような中央部の透過率が73%、周辺部の透過率が81%のグラデーション特性をもつ透過率制御膜を成膜することができた。このグラデーションをもつ透過率制御膜の中央部分と周辺部分の透過スペクトルを図7に示した。この結果、平面パネルの陰極線管のパネル面内透過率が均一化し、中央部と周辺部における輝度の均一性が向上した。

[0040]

[第3実施例] :有機EL(OLED)表示装置への適用例

表1に記載したジケトピロロピロール、フタロシアニンブルーをメタクリル酸メチルを溶解したクロロホルム溶媒に混合し、OLED用ガラス基板にスピン塗布した。その後、シャドウマスクを用いて赤(R)のドットの位置にはO2プラズマ処理を施し、青(B)のドットの位置にはYAGレーザ照射を行って、それぞれの顔料を不溶化し、テトラメチル水酸化アンモニウム2.5%液で薄膜中に残存していた可溶性顔料を洗い流した。OLEDの青(B)の色度は500nm以上の発光が多く色の飽和度が悪く、且つ赤(R)の材料も同じように橙色で600nm以下の発光成分が多かったものが、キナクリドンレッドおよびフタロシアニンブルーのフィルタでそれぞれ余分な発光を除去することにより、OLED表示デバイスの青(B)と赤(R)の発光色度が大幅に改善された。表3に本実施例のフィルタ使用による色度の改善結果を示す。

[0041]

【表3】

表3. R, Bフィルタ使用前後のOLED表示デバイスの色度座標変化

(x,y)色度	フィルタ使用前	フィルタ使用後
赤	(0.59,0.40)	(0.62, 0.34)
育	(0.16,0.18)	(0.165, 0.08)

[0042]

[第4実施例] :液晶表示装置の拡散板への適用例

図8は本発明による拡散板を従来の拡散板と比較して示す液晶表示装置のバックライトの要部を模式的に示す断面であり、図8 (a) は従来の拡散板を用いた

もの、図8(b)は本発明による拡散板を用いたものを示す。所謂サイドライト型バックライトを用いる液晶表示装置においては、蛍光管(一般的には、冷陰極蛍光ランプ)CFLからの光は導光板GLBで面光源に変換され、拡散板SCSなどの光学部材を通して図示しない液晶表示パネルを照明し、当該液晶表示パネルで変調された光が表示面側に出射する。拡散板SCSにはプリズムシート等が積層されて光学部材を構成する。このとき、光学部材との相関により色調が黄色くなるとう問題がある。この問題を解決するため、図8(a)に示したように、フタロシアニンブルーP(B)で着色したシリカビーズS(B)を用いた光拡散用ビーズコートフィルム積層体を拡散シートSCS、として用いることが提案されている(特開2002-127341号公報参照)。しかし、この拡散板SCS、は、青色顔料であるフタロシアニンブルーの粒径が大きいため、ビーズ着色の際に不均一で色純度の悪い着色になる。

[0043]

[0044]

【表 4 】

表 4. 拡散板反射率

	ヘイズ	拡散反射率の(a*,b*)色度		
本発明	92%	(+1.55, -5.99)		
従来例	92%	(+1.05, +10.58)		

なお、拡散板反射率は (a*,b*) 色度で示す。

[0045]

[第5実施例]:液晶表示装置の導光板への適用例

第4実施例と同様の問題を解決する手段として導光板に光散乱を生じさせない 着色剤を添加することも有効である。また、これ以外にも、R, G, B3波長以 外の余分な光をカットする顔料を添加することも可能である。これらの導光板内 に添加した顔料の粒径を制御することにより、散乱度の設計も可能となる。

[0046]

図9は液晶表示装置のバックライトの要部を模式説明図であり、図9(a)は断面を、図9(b)は液晶表示パネルと反対側(背面)の平面を示す。導光板G L B の背面には冷陰極蛍光ランプ C F L から入射して伝播する光を反射させて液晶表示パネル方向に出射させるための反射パターン P T N が形成されている。従来は、白色ドットの印刷や微小凹凸で反射パターン P T N を形成している。本実施例では、以下のようにして反射パターン P T N を形成するものである。

[0047]

図10は図9に示した反射パターンの形成方法の説明図である。先ず、表1に記載のキナクリドンレッド、フタロシアニンブルーの可溶性顔料のクロロホルム分散液を導光板GLBの背面に塗布し、乾燥させて塗布膜PTAを形成する。この塗布膜PTAに対し、所定のグラデーションで配置した開口を有するマスクMKを通して20mWのキセノン(Xe)ランプを用いて露光する(図10(a)参照)。これにより、マスクmkの開口の大きさに応じた光強度で可溶性顔料が不溶性顔料に変わる。その後、テトラメチル水酸化アンモニウム2.5%液で薄膜中に残存していた可溶性顔料を洗い流し、図10(b)に示したように所定の大きさの反射ドットP(B)が得られる。

$[0\ 0\ 4\ 8]$

なお、導光板自体に上記と同様の反射性のグラデーションを持たせることも可能である。すなわち、表1に記載のキナクリドンレッド、フタロシアニンブルーの可溶性顔料のクロロホルム分散液をアクリル樹脂中にそれぞれ0.1%、0.01%添加し、1日攪拌して樹脂中に均一に分散させる。これを導光板の型に流し込んで成形する。環境温度と導光板温度を0°Cに保ちながら、導光板の両側

からビーム径1mm φ、出力200mWのYAGレーザを照射する。レーザの照射方法は、導光板の型に流し込んだ樹脂の表面を一端からコの字型に往復走査しながら他端に向けて走査速度を遅くする。これによって、導光板の垂直方向の温度上昇の程度が変化し、不溶化顔料の量が異ならせることができる。

[0049]

デバイの散乱理論によって散乱体の形状に係わらず、散乱距離で散乱度が決まるので、導光板をこの方法で作成することで散乱度を自由に制御でき、理想的な導光板の製作が可能となる。すなわち、導光板の下面に従来のような散乱反射特性を有する白色ドットを印刷する必要がなくなり、導光板の全面で均一な光出射が得られる導光板を実現することができる。本実施例のための基礎実験によれば、有機顔料の存在濃度が5%以下では、顔料粒径は50nm以下、濃度5~8%では50nm~100nm、10%以上では100nm~400nmの平均粒径が得られた。

[0050]

[第6実施例]:投写型液晶表示装置の光学系への適用例

作像デバイスに液晶表示パネルを用いた投写型液晶表示装置の光学系に用いられるマイクロレンズに着色剤を添加する方法を例として説明する。ガラスまたはアクリル板などの透明基板上に、光により撥水性を自由に制御できるフッ素系撥水剤を塗布し、ドット形状に微細な孔を持つシャドウマスクを通して光を照射し、親水・疎水パターンを作成する。この基板をアクリル樹脂中に前記第1実施例に記載のキナクリドン顔料液に漬け込み、引き上げ法によりドット状の親水基部分のみに顔料液が残るようにする。表面張力差を利用しているため、顔料液はレンズ状に基板上に残る。

[0051]

これを150°C、30分の熱処理で顔料液を硬化させると共に、液中の顔料を変質させ、安定化させる。この顔料は一度安定化すると、熱エネルギー、光エネルギーでは容易に色は変わらないため、高温にさらされる投写型液晶表示装置の光学系内部に用いても変色することはない。こうして作成した着色マイクロレンズアレイを投写型液晶表示装置の光学系に用いることで、色度座標上での赤の

色度が、従来の(0.60,0.38)から(0.62,0.34)へと改善され、色再現範囲が向上した。

[0052]

[第7実施例] :液晶表示装置の光学部材への他の適用例

液晶表示装置を構成する光学部材に本発明を適用するために、本発明による顔料を用いたコロイダルシリカの他の製作方法を説明する。コロイダルシリカを作る工程で有機溶剤に溶解した顔料をシリカ溶液に添加して着色コロイダルシリカを作製する。先ず、アルカリケイ酸塩(水ガラス)を純水で希釈し、H型陽イオン交換樹脂に接触させ、酸を加えて強酸性にした後、再度H型陽イオン交換樹脂に接触させる。ここで、pHが変わらないよう第1実施例に記載のフタロシアニンブルー顔料を溶解したクロロホルム、他の溶液を添加し、その後加熱を行い、粒成長させて不溶化顔料に変換させると共に、SiO2粒子内部に顔料分子を取り込んだ構造を持つマイクロカプセル型コロイダルシリカを得る。

[0053]

このコロイダルシリカは第5実施例と同じ用途に用いることが可能であることは言うまでもないが、それ以外にも、例えば拡散シート中に添加するとができる。上記の方法で作製した青色コロイダルシリカをアクリル樹脂中に1w%になるように添加する。この液をロッドコートを用いて厚さ50μmの薄膜に成膜し、120°Cで30分加熱することによりフタロシアニンブルーを不溶化する。こうして作製した拡散シートの特性を従来例と比較したものを表5に示す。

[0054]

【表 5】

 ヘイズ
 拡散反射率の(a*,b*)色度

 90%
 (+1.05, -8.78)

(+1.05, +10.58)

表 5. 拡散シートのヘイズ測定結果

92%

[0055]

本発明

従来例

[第8実施例]:陰極線管への他の適用例

水温 6 0° Cの純水にドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム 0. 1%、メタクリル酸 5%、メタクリル酸エチル 2 0% および触媒を連続的に滴下して重合を行う。得られた重合物中、表 1 に記載のキナクリドンレッド、フタロシアニンブルーを 4:1 で混合し、クロロホルムに溶解した顔料液を、顔料合計濃度が 0. 5%になるように添加し、よく攪拌して 160° CDE 60 砂放置した。その後、この液を濾過し、洗浄、乾燥して、平均粒径 5μ mのポリアクリル系着色樹脂ビーズを得た。

[0056]

このアクリルビーズを陰極線管の表面処理用ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの粘着剤の中に分散させ、波長選択吸収性をもつ表面処理用フィルムが得られる。従来の不溶性顔料の状態で分散させる技術では、散乱を伴うため顔料を高濃度で添加することは不可能であった。本実施例のフィルムを用いた場合の平面パネル型陰極線管のパネル表面の特性を従来のフィルムと比較した結果を表6に示す。

[0057]

【表 6】

表 6. PET フィルム使用プラウン管の表面性能比較

	ヘイズ	輝度(相対比)	コントラスト	外観色調
本発明	0.2%	100	1.10	暗い紫色
従来例	0.5%	100	1.01	黒

なお、上記以外にも、例えばPDP用の反射防止フィルムの粘着剤中へ波長選択吸収性付与剤として添加したり、液晶表示パネルやOLEDの偏向板の粘着剤中に添加して波長選択吸収性を持たせることも可能である。

[0058]

「第9実施例」: OLEDへの適用例

図11はOLED表示装置の1画素の概略構造を模式的に説明する断面図である。このOLED表示装置は、ガラス基板SUB上に薄膜トランジスタとこの薄膜トランジスタで駆動される陽極ADを有し、その上に形成された絶縁層からなるバンクBKで囲まれた凹部に発光材料層OELが充填され、さらにその上層に

陰極CDが成膜されている。先ず、アルミキノリノール錯体(Aluminum Quinolinol Complex)をクロロホルムに溶解し、0.1w%溶液とする。また、表1に記載の可溶性置換基を持つキナクリドンレッドを同様にクロロホルムに溶解し、0.1w%溶液とした。これらの溶液を100:0.5の重量比で混合し、攪拌してクロロホルムを蒸発させた。これをモリブデン坩堝に十数mg入れ、ポート温度330°Cで蒸発速度1Å/secで陽極ADとなるITO、およびホール輸送層HTLを形成したガラス基板SUB上に約60nmの厚さに蒸着し、発光材料層OELとした。そして、アルミキノリノール錯体と上記キナクリドンレッドとを含む蒸着層(発光材料層)上にLiF(フッ化リチウム:Lithium Fluoride)を1nm、Alを250nm、この順に成膜して陰極層を形成し、有機EL素子を完成させた。上記アルミキノリノール錯体は代表的なエレクトロルミネセンス材料の一つであり、Alq3(Tri(8-Hydroxyquinoline)Aiuminumの略)とも記される。

[0059]

Alq $_3$ とキナクリドンレッドとを含む上記発光材料層を備えた有機ELを電圧8V、電流 $_1$ 00 μ Aで励起したところ、同じ条件で励起されるAlq $_3$ (アルミキノリノール錯体)のみで形成された発光材料層を備えた有機EL(比較用サンプル)に比べて、その発光ピーク波長は $_2$ 0 nmから $_3$ 40 nmにシフトし、輝度も約 $_3$ 2倍に上昇した。この現象は、キナクリドンレッドの可溶性分子がクロロホルム溶液中で均一に混合され、蒸着時の加熱で nmオーダーの超微粒子状態になったものと推定される。したがって、本来は別の蒸着温度で蒸着速度を精密に制御しながら共蒸着されていた $_3$ 2種類の物質を単一物質として扱えるため、製造プロセスが大幅に簡略化できる。

[0060]

[第10実施例] : 高分子OLEDへの適用例

高分子有機EL発光材料であるPVK1%クロロホルム溶液と表1に記載の可溶性置換基を持つキナクリドンレッドの0.1%クロロホルム溶解液を混合し、図11示したものと同様に薄膜トランジスタを形成したガラス基板の陽極AD上

にスピン塗布した。なお、この塗布はインクジェットを用いてもよい。その後、アルゴンイオンレーザを10W、60秒間基板全面に照射し、LiF, Alの順で真空蒸着して陰極CDを成膜し、高分子有機EL素子を形成した。完成した素子はドーパント無しに比べると発光効率は約0.9倍ではあったが、輝度が1/2になる時間を寿命とすると、寿命は10倍以上となる。

[0061]

これは、エネルギー照射量を制御することにより顔料分子の重合度を制御してクナクリドンレッドの可溶性置換基を除去すると共に発光効率の急激な低下を伴わずに寿命が長くなるように重合度を制御したためである。染料に比べると、顔料は顔料分子間の相互作用の影響を受けるため発光効率は低下するが、耐光性に優れた顔料を用いることで寿命は大幅に向上した。本実施例から分かるように、ドーパントとなる顔料とホスト材料(Alq3)の吸収スペクトルからHOMOーLUMO準位の概略を知り、ホスト材料のそれに近い顔料を選び、可溶性色素(染料型変異体)として溶媒に溶解させて混合後、上記のように精密な制御のもとにエネルギーを照射すれば、高分子OLEDのみでなく、低分子OLEDのドーパントとしても有効に働くことは言うまでもない。

$[0\ 0\ 6\ 2]$

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、エネルギー付与により可溶性顔料から不溶性顔料へと変化させる過程で環境温度を制御し、不溶性顔料に変換する放射線の波長とエネルギーの最適化を行い、不溶性顔料の粒径を広い範囲で制御可能とし、さらに、この放射線の照射レベルの制御において、不溶性顔料に変換する割合をも自由に制御することにより、特に表面処理膜、着色膜、色調制御膜等の各種の光学素子に設ける機能膜の特性を向上させた表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

可溶性キナクリドン顔料と不溶性キナクロドン顔料の吸収スペクトルの説明図 である。

【図2】

キナクリドン顔料の薄膜への付与エネルギーの種類と量および顔料化率の関係 の説明図である。

【図3】

顔料化率に比例した屈折率の変化の説明図である。

【図4】

基板温度と粒径の関係の説明図である。

【図5】

赤ドット位置450nmピーク位置、赤ドット位置570nmピーク位置、青ドット位置600nmピーク位置、青ドット位置630nmピーク位置の変化の説明図である。

【図6】

本発明の第2実施例における透過率制御膜を形成する方法の説明図である。

[図7]

グラデーションをもつ透過率制御膜の中央部分と周辺部分の透過スペクトルの 説明図である。

【図8】

本発明による拡散板を従来の拡散板と比較して示す液晶表示装置のバックライトの要部を模式的に示す断面である。

【図9】

液晶表示装置のバックライトの要部を模式説明図である。

【図10】

図9に示した反射パターンの形成方法の説明図である。

【図11】

OLED表示装置の1画素の概略構造を模式的に説明する断面図である。

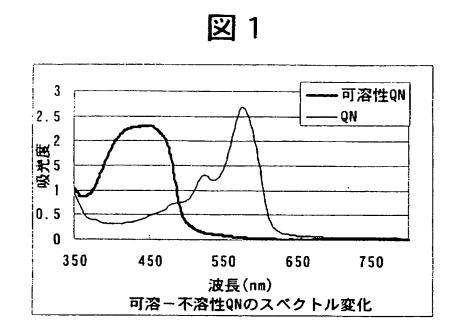
【符号の説明】

PGS・・・塗布膜、MSK・・・クロム膜蒸着石英マスク、CFL・・・冷 陰極蛍光ランプ、GLB・・・導光板、SCS・・・拡散板、PTA・・・塗布 膜、SUB・・・ガラス基板、AD・・・陽極、BK・・・バンク、OEL・・ ・発光材料層、CD・・・陰極。

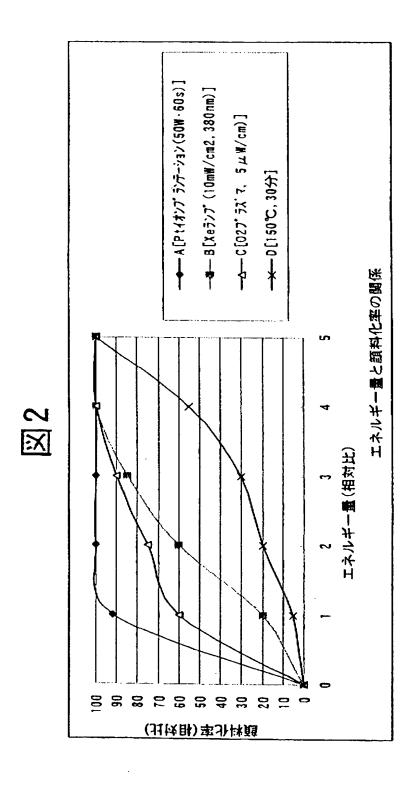
【書類名】

図面

【図1】

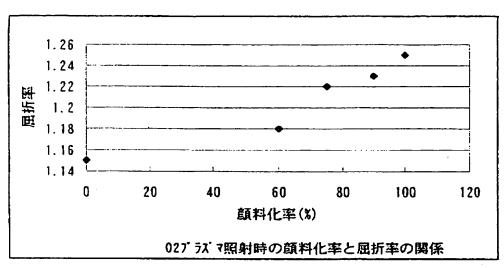


【図2】



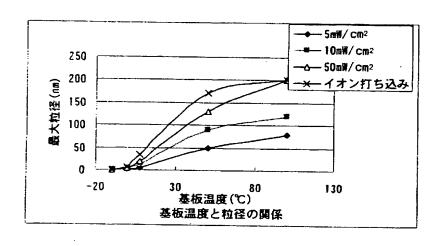
【図3】





【図4】

図 4



【図5】

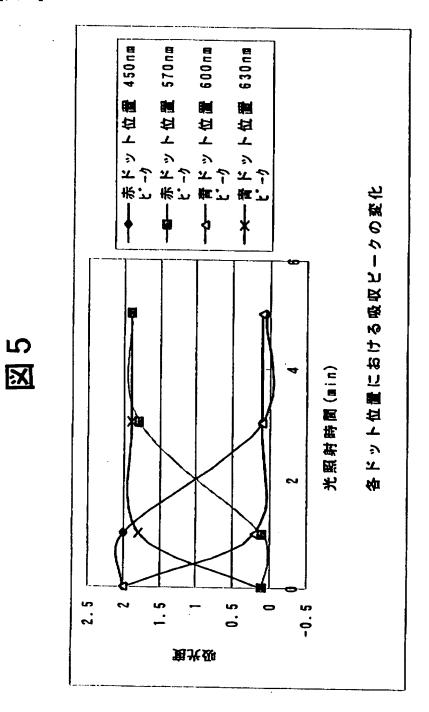
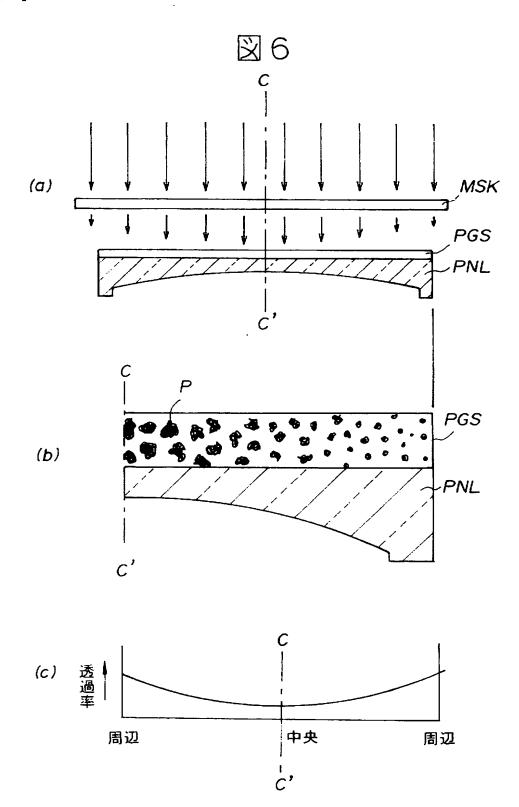
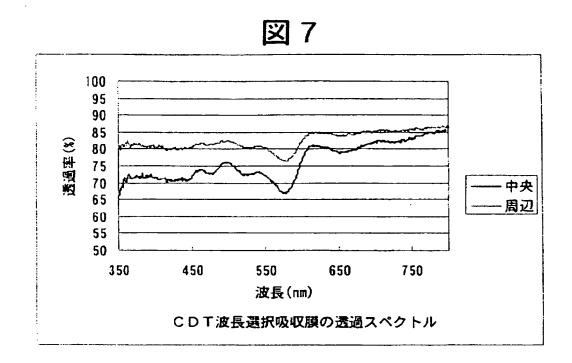


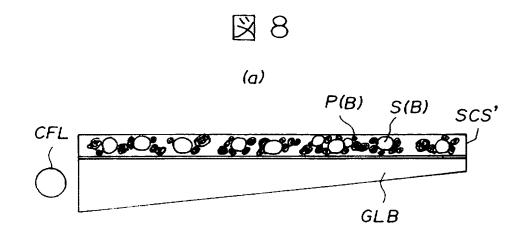
図6】

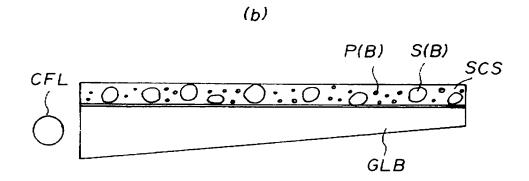


【図7】



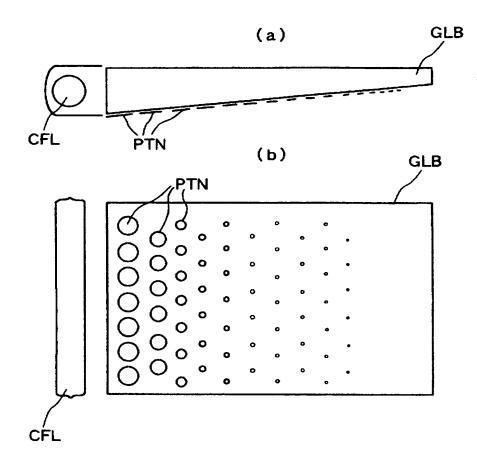
【図8】



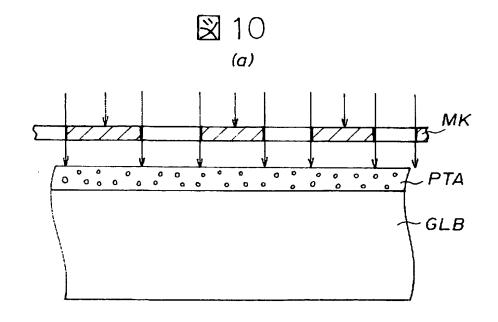


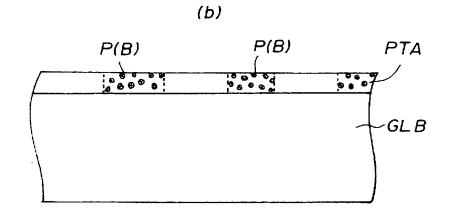
【図9】





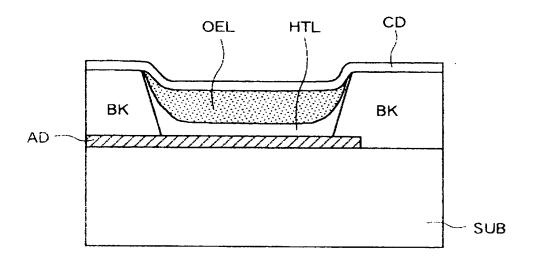
【図10】





【図11】

図 1 1



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 可溶性顔料を不溶性顔料として光学部材用の各種機能膜を形成した表示装置を得る。

【解決手段】 エネルギー付与により可溶性顔料から不溶性顔料へと変化させる 過程で環境温度を制御し、不溶性顔料に変換する放射線の波長とエネルギーの最 適化を行い、不溶性顔料の粒径を広い範囲で制御可能とする。

【選択図】

図なし

ページ: 1/E

【書類名】

出願人名義変更届

【あて先】

特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】

特願2002-342437

【承継人】

【識別番号】

502356528

【氏名又は名称】

株式会社日立ディスプレイズ

【承継人代理人】

【識別番号】

100093506

【弁理士】

【氏名又は名称】

小野寺 洋二

【提出物件の目録】

【包括委任状番号】 0214237

【物件名】

承継人であることを証する書面 1

【提出物件の特記事項】 手続補足書で補足する

ページ: 1/E

職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号 特願2002-342437

受付番号 50301304428

書類名 出願人名義変更届

担当官 北原 良子 2413

作成日 平成15年 9月18日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

書誌

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【書類名】 の記載に誤りがありますので下記のように訂正します。

訂正前内容

【書類名】 出願人名義変更届(一般承継)

訂正後内容

【書類名】 出願人名義変更届

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-342437

受付番号 50301304428

書類名 出願人名義変更届

作成日 平成15年12月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月 6日

ره روي در

特願2002-342437

出願人履歴情報

識別番号

[000005108]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

氏 名

株式会社日立製作所

特願2002-342437

出願人履歴情報

識別番号

[502356528]

1. 変更年月日

2002年10月 1日

[変更理由]

新規登録

住所名

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社 日立ディスプレイズ